

ENGLISH LANGUAGE ABSTRACT FOR DE10062672 (DE20023051U)

Subaccount 14219-118US1

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

2001-496629 [54]

Sec. Acc. CPI :

C2001-149115

Sec. Acc. Non-CPI :

N2001-368027

Title :

Piezoelectric component used as an actuator in a piezo-stack consists of a stack of ceramic layers with a copper electrode layer between the ceramic layers

Derwent Classes :

A85 L03 U11 V06

Patent Assignee :

(EPCO-) EPCOS AG

(FELT/) FELTZ A

(FLOR/) FLORIAN H

(GANS/) GANSBERGER S

(KAST/) KASTL H

Inventor(s) :

FELTZ A; FLORIAN H; GANSBERGER S; KASTL H

Nbr of Patents :

9

Nbr of Countries :

95

Patent Number :

WO200145138 A2 20010621 DW2001-54 H01L-000/00 Ger 33p *

AP: 2000WO-DE04484 20001215

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM

DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR

LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL

TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ

NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

DE10062672 A1 20010802 DW2001-54 H01L-041/083

AP: 2000DE-1062672 20001215

AU200128307 A 20010625 DW2001-62 H01L-000/00

FD: Based on WO200145138

AP: 2001AU-0028307 20001215

US20020098333 A1 20020725 DW2002-54 H01L-041/04

AP: 2000US-0736266 20001215

BR200016390 A 20020820 DW2002-63 H01L-041/083

FD: Based on WO200145138

AP: 2000BR-0016390 20001215; 2000WO-DE04484 20001215

EP1240675 A2 20020918 DW2002-69 H01L-041/083 Ger

FD: Based on WO200145138

AP: 2000EP-0993455 20001215; 2000WO-DE04484 20001215

DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT

RO SE SI TR

DE20023051 U1 20030109 DW2003-12 H01L-041/083

AP: 2000DE-1062672 20001215; 2000DE-2023051 20001215

CN1409876 A 20030409 DW2003-45 H01L-041/083

Best Available Copy

AP: 2000CN-0817221 20001215

JP2003529917 W 20031007 DW2003-70 H01L-041/083 34p

FD: Based on WO200145138

AP: 2000WO-DE04484 20001215; 2001JP-0545341 20001215

Priority Details :

1999DE-1060849 19991216

IPC s :

H01L-000/00 H01L-041/04 H01L-041/083 B32B-009/00 C04B-035/491
C04B-035/638 C04B-035/64 H01L-041/047 H01L-041/187 H01L-041/22
H01L-041/24

Abstract :

WO200145138 A

NOVELTY - Piezoelectric component consists of a stack of at least two ceramic layers with a copper electrode layer between the ceramic layers.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of a piezoelectric component comprising forming a stack of ceramic green foils containing a binder and electrode layers and then removing the binder in an atmosphere containing an inert gas and oxygen, the oxygen content being reduced by adding a suitable amount of hydrogen gas or by gettering so that the electrode layers are not damaged.

USE - Used as an actuator in a piezo-stack.

ADVANTAGE - The component has high mechanical strength. (Dwg.0/5)

Manual Codes :

CPI: A05-G01E2 A12-E15 L03-D01B L03-D04D

EPI: U11-A02 V06-M06D

Update Basic :

2001-54

Update Basic (Monthly) :

2001-09

Update Equivalents :

2001-54; 2001-62; 2002-54; 2002-63; 2002-69; 2003-12; 2003-45; 2003-70

Update Equivalents (Monthly) :

2001-09; 2001-10; 2002-08; 2002-10; 2003-02; 2003-07; 2003-10



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Gebrauchsmusterschrift**
10 **DE 200 23 051 U 1**

51 Int. Cl.⁷:
H 01 L 41/083
H 01 L 41/187

21 Aktenzeichen:	200 23 051.4
67 Anmeldetag:	15. 12. 2000
aus Patentanmeldung:	100 62 672.6
47 Eintragungstag:	9. 1. 2003
43 Bekanntmachung im Patentblatt:	13. 2. 2003

DE 200 23 051 U 1

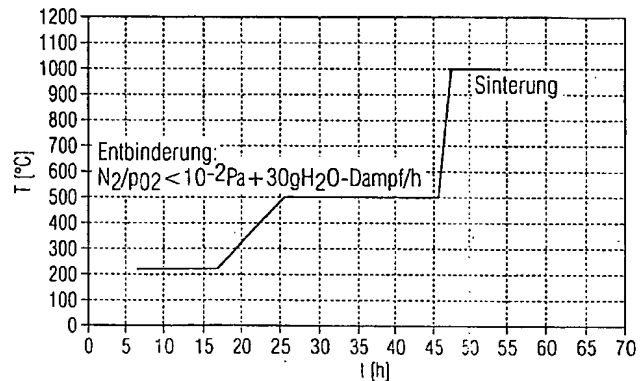
66 Innere Priorität:
199 60 849. 0 16. 12. 1999

73 Inhaber:
EPCOS AG, 81669 München, DE

74 Vertreter:
Epping, Hermann & Fischer GbR, 80339 München

54 **Piezoelektrisches Bauelement**

57 Piezoelektrisches Bauelement in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus mindestens zwei Keramikschichten und einer zwischen zwei Keramikschichten angeordneten Elektrodenschicht, bei dem die Elektrodenschicht Kupfer enthält.



DE 200 23 051 U 1

DE 200 23 051 U1

1

Beschreibung

Piezoelektrisches Bauelement

5

Die Erfindung betrifft ein piezokeramisches Bauelement mit einem Stapel aus mindestens zwei Keramiksichten und einer zwischen zwei Keramiksichten angeordneten Elektroden-schicht.

10

Derartige piezokeramische Bauelemente umfassen demnach mehrere, insbesondere viele Schichten (Vielschichtbauelemente); sie sind zum Beispiel als Aktoren in Piezostapeln (Piezostacks) nutzbar, indem durch Spannungsansteuerung eine

15 trägheitsarme mechanische Auslenkung vergleichsweise hoher Kraft erreicht wird oder als Biegeelemente einsetzbar, indem die Spannungsansteuerung eine hohe mechanische Auslenkung geringerer Kraft hervorruft, oder sie gestatten die Erzeugung hoher elektrischer Spannungen beziehungsweise dienen in ent-

20 sprechenden Vorrichtungen der Detektion mechanischer oder der Erzeugung akustischer Schwingungen.

Bisherige technische Lösungen basieren vorwiegend auf Keramikmassen vom Strukturtyp der Perowskite der allgemeinen Formel ABO_3 , wobei die piezoelektrischen Eigenschaften im ferro-

25 elektrischen Zustand zum Tragen kommen. Als besonders vorteilhaft haben sich durch bestimmte Zusätze modifizierte Bleizirkonattitanat - Keramiken, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 = PZT$, erwiesen, deren Zusammensetzung auf die sogenannte morphotrope

30 Phasengrenze zweier koexistierender ferroelektrischer Phasen, einer tetragonalen und einer rhomboedrischen Phase, eingestellt ist. Zwischen den nach typischen Verfahren der Keramik - Folientechnologie hergestellten Keramiksichten befinden sich mittels Siebdruck aufgebrachte Edelmetall - Innenelek-

35 troden, zum Beispiel Ag/Pd im Molverhältnis 70/30. Bei bis zu mehreren hundert Elektrodenschichten sind die Bauelemente dadurch mit erheblichen Kosten belastet. Die Edelmetallelektro-

DE 200 23 051 U1

31.07.02

den gestatten, die im Prozeß der Keramikfolien-herstellung
angewandten Dispergatoren und Binder sowie die weiteren orga-
nischen Additive und ebenso die organischen Bestandteile der
Siebdruck - Metallpaste aus den Vielschichtstapeln an der
5 Luft durch Depolymerisation und Oxidation thermisch zu elimi-
nieren, so daß anschließend eine Sinterverdichtung bei ca.
1100 bis 1150°C ermöglicht wird, ohne daß Reduktionseffekte,
etwa bedingt durch verbliebene Kohlenstoffreste, wirksam wer-
den, die die Eigenschaften der Keramik infolge von Redukti-
10 onsreaktionen negativ beeinflussen.

In der Literatur sind vor allem Untersuchungen an mit La_2O_3
oder Nd_2O_3 dotierter $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ - Keramik dokumentiert, z.
B. von G. H. Haertling in den Zeitschriften American Ceramic
15 Society Bulletin 43(12), 113 - 118 (1964) und Journal of the
American Ceramic Society 54, 1 -11 (1971) sowie in den Mono-
graphien „Piezoelectric Ceramics“, Academic Press, London und
New York (1971) von B. Jaffe, W. R. Cook und H. Jaffe sowie
von Y. Xu. in „Ferroelectric Materials and their Applica-
20 tions“, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).

La_2O_3 - bzw. Nd_2O_3 - Zusätze induzieren die Bildung von Ka-
tionenleerstellen auf den Pb - Plätzen der Kristallstruktur,
erhöhen dabei aber vor allem bei nicht hinreichendem Sauer-
25 stoffpartialdruck zugleich die Tendenz, als Donatoren zu wir-
ken, was zur Erniedrigung des Isolationswiderstandes und ei-
nem Anstieg der dielektrischen Verluste führen kann, d. h. die
Empfindlichkeit der Keramik gegenüber Reduktion wird erhöht.
Zugleich stabilisieren sie die tetragonale Phase, und die Ki-
30 netik der Ausrichtung der Domänen in Feldrichtung bei der Po-
lung wird gefördert, d. h. das für den Anwendungszweck ange-
strebte elektromechanische Eigenschaftsverhalten einer so ge-
nannten „weichen Piezokeramik“ wird durch derartige Zusätze
günstig beeinflusst. Zur Förderung der Sinterverdichtung und
35 um Verdampfungsverluste an PbO aus der Keramik zu unterbin-
den, wird im allgemeinen ein geringer PbO - Überschuß bei der
Einwaagezusammensetzung berücksichtigt. Über den Zusammenhang

DE 200 23 051 U1

zwischen Grad der Dotierung durch La_2O_3 in einer mit 3 mol-%
 PbO - Überschuß versehenen $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$ - Keramik und
 dem Sinterverhalten sowie der damit verbundenen Gefügeausbil-
 dung und den elektromechanischen Eigenschaften wie Kopplungs-
 5 faktor und Dielektrizitätskonstante einschließlich der Curie
 - Temperatur, der oberen Grenztemperatur für ferroelektri-
 sches und damit auch piezoelektrisches Verhalten, ist von M.
 Hammer und M. Hoffmann im Journal of Electroceramics 2(2), 75
 - 84 (1998) eingehend berichtet worden.

10

Es sind auch Keramikmassen mit Wismutoxid anstelle von Blei-
 oxid in Betracht gezogen worden, z. B. $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ -
 KNbO_3 - BiScO_3 von T. Takenaka, H. Nagata in Proceedings of
 the 11th Internat. Symp. Appl. of Ferroelectrics, Montreux
 15 1998, IEEE 98CH36245, 559 - 562 (1998), oder es wurde
 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ mit BiScO_3 und/oder BiInO_3 kombiniert. All
 diesen Keramiken liegen Perowskit - Mischkristallphasen zu-
 grunde, die in Kombination mit Ag/Pd - Innenelektroden ein
 für den Anwendungs-zweck als Piezostack relativ günstiges Ei-
 20 genschaftsverhalten ergeben, wenn die Entbinderung, d.h. die
 Entfernung des oder der Binder, und die Sinterverdichtung in
 Gegenwart von Luft vorgenommen wird.

In der Druckschrift US 5 648 012 werden piezoelektrische Ke-
 25 ramikmassen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Pb}_{1-x-\alpha-}$
 $\text{ySr}_x\text{Na}_\alpha\text{M}_y)_a[(\text{Nb}_b\text{Y}_c\text{Cr}_d\text{Co}_e\text{Sb}_\beta)_f\text{Ti}_g\text{Zr}_{1-f-g}]\text{O}_3$
 geschützt, die sich durch hohe elektromechanische Kopplungs-
 faktoren auszeichnen, wobei M mindestens ein Seltenerdmetall
 von La, Gd, Nd, Sm und Pr ist und die Parameterbereiche 0,005
 30 $\leq x \leq 0,08$, $0,002 \leq y \leq 0,05$, $0,95 \leq a \leq 1,05$, $0,47 \leq b \leq$
 $0,70$, $0,02 \leq c \leq 0,31$, $0,11 \leq d \leq 0,42$, $0,01 \leq e \leq 0,12$, $0,02$
 $\leq f \leq 0,15$, $0,46 \leq g \leq 0,52$, $0 \leq \alpha \leq 0,005$, $0 \leq \beta \leq 0,13$ so-
 wie $b+c+d+e+\beta=1,00$ genannt sind.

35 Der Druckschrift DE 9700463 zur Herstellung von Grünfolien
 für piezokeramische Vielschichtbauelemente liegt gleichfalls
 ein Piezokeramikpulver vom Typ PZT zugrunde, dem ein stöchio-

- metrischer Überschuß eines heterovalenten Seltenerdmetalls bis zu einem Gehalt von 1 bis 5 mol-% und ein stöchiometrischer Überschuß von zusätzlich 1 - 5 mol-% Bleioxid zugegeben wird. In dieser Druckschrift wird außerdem dokumentiert, daß
- 5 Ag⁺ - Ionen aus dem Bereich der Ag/Pd - Innenelektroden gerade in einem solchen Anteil in die Keramikschichten der Vielschichtbauelemente eindiffundieren, daß die durch die heterovalente Dotierung entstandenen Kationenleerstellen besetzt werden und sich auf diese Weise eine aufgefüllte Perows-
- 10 kitstruktur ergibt, wie zum Beispiel
- $\text{Pb}_{0,99}\text{Ag}_{0,01}\text{La}_{0,01}[\text{Zr}_{0,30}\text{Ti}_{0,36}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,34}]\text{O}_3$ oder $\text{Pb}_{0,96}\text{Ag}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$. Im letzteren Fall resultiert eine Piezokeramik mit vergleichsweise hoher Curie -
- 15 Temperatur für Anwendungen bis zu 150°C. Es wird auch begründet, daß durch den Silbereinbau in die Keramik die Verbundfestigkeit zwischen der Ag/Pd - Innenelektrode (70/30) und der Keramik sowie das Kornwachstum beim Sintern günstig beein-
- 20 flußt werden.
- Um den Nachteil der Kostenbelastung bei derartigen piezokeramischen Vielschichtbauelementen auf der Basis einer Keramik vom PZT - Typ zu vermeiden, ist es möglich, eine Anwendung von Kupfer anstelle der teuren Ag/Pd - Innenelektroden vorzu-
- 25 sehen. Thermodynamische Daten belegen, daß PZT - Keramik zum Beispiel bei 1000°C unter einem bestimmten sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck von $< 10^{-2}$ Pa nicht reduziert und metallisches Kupfer unter diesen Bedingungen zugleich stabil ist, d. h. nicht oxidiert wird.
- 30 Aus der Druckschrift US 5,233,260 sind Piezoaktoren mit Cu-Elektroden bekannt, die allerdings nicht in monolithischer Bauweise ausgeführt sind. Vielmehr werden die Keramikschichten getrennt gesintert und erst anschließend verstackelt und verklebt. Entsprechend aufwendig ist das Herstellungsverfahren.
- 35 Diese Piezoaktoren haben ferner den Nachteil, daß der verwendete Kleber sich nachteilig auf die elektrischen Eigenschaften auswirken.

Daß diese Aussage auch auf eine Donator dotierte Keramik zutrifft, wird durch eine Untersuchung von Cao und Mitarbeiter im Journal of the American Ceramic Society 76(12) 3019 (1993) nachgewiesen, indem Cu - Folien zwischen vorgefertigte Keramik-scheiben $Pb_{0,988}(Nb_{0,024}Zr_{0,528}Ti_{0,473})O_3$ gelegt werden und eine derartige mehrfache Sandwichanordnung unter Vakuum einer Sinterung bei 1050 °C unterzogen wird. Es wird der gute Verbund zwischen Keramik und Cu - Innenelektrode und das Ausbleiben von Migrationseffekten, wie sie bei Ag - Elektroden an der Luft beobachtet werden, hervorgehoben. Eine solche Vorgangsweise entspricht jedoch nicht den Anforderungen einer rationellen Fertigung, wie sie die Folien - Vielschichttechnologie ermöglicht, und ist nicht für eine Massenfertigung geeignet.

Kato und Mitarbeiter beschreiben in Ceramic Transactions Vol. 8, Seite 54 - 68 (1990) die Herstellung von Vielschicht-Kondensatoren mit Z5U Spezifikation auf der Basis von Keramiken der allgemeinen Formel $(Pb_a - Ca_b)(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_y(Ni_{1/2}W_{1/2})_zO_{2+a+b}$ ($a+b>1$, $x+y+z=1$) mit Cu - Innenelektroden, indem sie eine Kupferoxid - Siebdruckpaste anwenden. Dadurch ist Entbinderung an der Luft möglich. Die Kohlenstoffbildung, die unter Stickstoff bei einem mit metallischem Kupfer verträglichen Sauerstoffpartialdruck unvermeidbar eintreten und bei der anschließenden Sinterverdichtung zu einer reduktiven Degradation der Keramik mit Cu/Pb - Legierungsbildung - der eutektische Schmelzpunkt liegt bei $T_g = 954$ °C -, führen würde, wird damit umgangen. Nach der Entbinderung wird die Sinterverdichtung dann bei 1000°C unter Zudosieren von Wasserstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-3}$ Pa durchgeführt und das Kupferoxid unter diesen Bedingungen zu Kupfer reduziert. Der Prozeß ist auf Grund der Schwindung bei der Reduktion von Kupferoxid zu Kupfer und der daraus resultierenden Tendenz zur Delamination störanfällig und hat bisher keine technologische Umsetzung in Produkten erfahren.

In der Druckschrift DE 197 49 858 C1 wird bei der Herstellung von COG - Vielschicht-kondensatoren mit Cu - Innenelektroden auf der Basis einer Keramikmasse mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ba}^{\text{II}}_{1-y}\text{Pb}_y)_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} + z \text{ m-}\% \text{ TiO}_2 + p \text{ m-}\% \text{ Glas}$

bei geringerem PbO - Gehalt ($0,6 < x < 2,1$; $0 < y < 0,6$, $0 < z < 5,5$ und $3 < p < 10$) eine hinreichende Eliminierung der organischen Bestandteile durch Einspeisung von Wasserdampf in den Stickstoffstrom mit $< 10^{-2}$ Pa Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen bis zu 680°C und die Sinterverdichtung bei 1000°C durch geeignete Glasfrittenzusätze erreicht. Das Verfahren konnte in der DE 19841487 auf COG - Vielschichtkondensatoren mit der PbO - freien Keramik

$\text{Ba}^{\text{II}}_{6-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} + p \text{ Gew.-}\% \text{ Glasfritte}$ ($1 < x < 2$, $0,5 < y < 1,0$ und $3 < p < 1$) erfolgreich übertragen werden.

Gemäß der Erfindung sind piezokeramische Bauelemente in monolithischer Vielschichtbauweise mit kupferhaltigen Innenelektroden auf der Basis einer Piezokeramik beliebiger Zusammensetzung, vorzugsweise auf der Basis einer Perowskitkeramik vom PZT - Typ vorgesehen. Dabei kommen die Modifizierung durch Mischkristallbildung sowohl durch den Einbau von Kationen auf den A - Plätzen als durch Substitution der B - Kationen durch geeignete andere Kationen oder Kombinationen von Kationen zustande, und die aus der Fertigung von Vielschichtkondensatoren bekannten Verfahren der Keramikfolien - Technik sowie die Gemeinsamsinterung der Keramikschichten mit den zum Beispiel mittels Siebdruck alternierend eingebrachten Innenelektroden aus Kupfer oder einer Mischung von Cu mit Keramik bzw. weiteren Metallzusätzen können zur Anwendung gelangen.

Derartige piezokeramische Vielschichtbauelemente lassen sich zum Beispiel als Aktoren durch eine geeignete Prozeßführung realisieren, indem die Entbinderung der Grünfolienstapel durch Wasserdampf unter Vermeidung der Oxidation der Cu -

haltigen Innenelektroden ausgeführt wird. Die anschließende Sinterverdichtung zu einem monolithischen Vielschichtbauelement kann in vorteilhafter Weise bereits bei 1000 °C, das heißt unterhalb der Schmelztemperatur des Kupfers, durchgeführt werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind separat gekennzeichnet.

- 10 Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß anstelle der bisher üblicherweise verwendeten Ag/Pd - Innenelektroden (70/30) auf der Basis der Vielschicht-folientechnik für eine PZT - Keramikmasse kupferhaltige Innenelektroden zur Anwendung gelangen, indem die praktisch vollständige Entbinderung
15 vor dem Einsetzen der Sinterverdichtung unter Inertbedingungen dadurch gelingt, daß man der Inertatmosphäre bei der Entbinderung reichlich Wasserdampf zuführt und nur einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck zuläßt, der die Cu - haltigen Innenelektroden unversehrt läßt. Dadurch werden die Voraussetzungen geschaffen, daß im Prozeß der anschließenden Sinterverdichtung Piezoaktoren mit optimalen Eigenschaftswerten der Keramik erhalten werden, die denen einer unter analogen Bedingungen getrennt von der Cu - haltigen Elektrodenschicht oder auch an Luft gesinterten Piezokeramikschrift der betreffenden Zusammensetzung nicht nachstehen bzw. diese sogar noch
20 übertreffen.

- Es ist ein Bauelement vorteilhaft, bei dem auf A-Plätzen der Keramik Kationen eingebaut sind und bei dem Kationen auf B-Plätzen durch geeignete andere Kationen oder Kombinationen von Kationen ersetzt sind. Beispielsweise können auf A-Plätzen der Keramik zweiwertige Metallkationen M^{II} eingebaut sind. Diese können beispielsweise aus einer Gruppe von Elementen ausgewählt sein, die Barium, Strontium, Kalzium, Kupfer und Wismut enthält. Für die A-Plätze der Keramik kommen
35 zweiwertige Metallkationen M^{II} aus einer Gruppe von Elementen

31.07.02

in Betracht, die Scandium, Yttrium und Lanthan enthält oder auch aus der Gruppe der Lanthaniden.

5 Ferner können auf A-Plätzen der Keramik einwertige Kationen eingebaut sein, welche vorteilhaft ausgewählt sind aus einer Gruppe von Elementen, die Silber, Kupfer, Natrium und Kalium enthält.

10 Darüber hinaus ist es auch möglich, auf A-Plätzen Kombinationen von zweiwertigen Metallkationen M^{II} und einwertigen Kationen einzubauen.

15 Ferner ist ein Bauelement vorteilhaft, bei dem zur partiellen Substitution der vierwertigen Kationen Zr und Ti auf den B - Plätzen der ferroelektrischen Perowskit - Keramik Kombinationen ein- und fünfwertiger Metallkationen $M^I_{1/4}M^V_{3/4}$ mit $M^I =$ Na, K und $M^V =$ Nb, Ta oder zwei- und fünfwertiger Metallkationen $M^{II}_{1/3}M^V_{2/3}$ mit $M^{II} =$ Mg, Zn, Ni, Co und $M^V =$ Nb, Ta oder drei- und fünfwertiger Metallkationen $M^{III}_{1/2}M^V_{2/3}$ mit
20 $M^{III} =$ Fe, In, Sc, schwerere Lanthaniden - Elemente und $M^V =$ Nb, Ta oder Kombinationen $M^{III}_{2/3}M^{VI}_{1/3}$ mit $M^{III} =$ Fe, In, Sc, schwerere Lanthaniden - Elemente und $M^{VI} =$ W bzw. $M^{II}_{1/2}M^{VI}_{1/2}$ mit $M^{II} =$ Mg, Co, Ni und $M^{VI} =$ W eingesetzt sind.

25

Ferner ist es vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung der Keramik der allgemeinen Formel

$Pb_{1-x-y}SE_xCu_yV''''_{x/2}(Zr_{0,54-z}Ti_{0,46+z})O_3$ entspricht mit
0,01 < x < 0,05 und -0,15 < z < +0,15 sowie 0 < y < 0,06, wo-
30 bei SE ein Seltenerdmetall und V eine Vakanz ist, und wobei ein PbO - Überschuß von 1 bis maximal 5 mol-% eingestellt ist.

35 Darüber hinaus kann die Keramik einen Zusatz an CuO enthalten.

DE 200 23 051 U1

31.07.02

Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die durch Donatoren, z. B. ein Seltenerdmetall, dotierte Piezokeramik auf der Basis von PZT infolge Bildung von Kationenleerstellen auf den A - Plätzen der Perowskitstruktur, z. B. gemäß der Zusammensetzung $\text{Pb}^{\text{II}}_{0,97}\text{Nd}^{\text{III}}_{0,02}\text{V}^{\text{'}}\text{Pb}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ ($\text{V}^{\text{'}}$ bedeutet hier eine Leerstelle), eine bestimmte Affinität entwickelt, Kupfer aus den Innenelektroden, ohne diese zu zerstören, unter Eliminierung äquivalenter PbO - Anteile aufzunehmen, wobei letztere Verbindung als Sinterhilfsmittel wirkt und der Keramik ohnehin separat bis zu einigen Prozent PbO zugesetzt ist.

Durch die bekannte Mobilität der Kupfer - Ionen wird die Sinterverdichtung gefördert, und es kommt durch die Kupfermigration zu einer festen Haftung zwischen Elektrodenschicht und Keramik, so daß Delaminationen auf diesem Wege wirksam unterbunden werden.

Es ist von Vorteil, bereits der Ausgangsmischung der eingesetzten Rezeptur für Piezostacks zum Beispiel auf der Basis von PZT mit Cu - Innenelektroden entsprechend der allgemeinen Formel $\text{Pb}^{\text{II}}_{1-x-y}\text{SE}^{\text{III}}_x\text{Cu}_y\text{V}^{\text{'}}_{x/2}(\text{Zr}_{0,54-z}\text{Ti}_{0,46+z})\text{O}_3$ mit $0,005 < x < 0,05$ und $-0,15 < z < +0,15$ (SE = Seltenerdmetall) etwas CuO in den Grenzen $0 < y < 0,15$ zuzusetzen. Die piezoelektrischen Eigenschaftsmerkmale, wie der hohe Wert für den elektromechanischen Kopplungsfaktor können bei entsprechender Anpassung des Parameters z an die morphotrope Phasengrenze erhalten bleiben.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen und den dazugehörigen fünf Figuren näher erläutert.

Die aus TiO_2 , ZrO_2 bzw. einem durch Mischfällung hergestellten Precursor $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2$ und PbCO_3 bzw. Pb_3O_4 und Dotanden wie La_2O_3 oder einem anderen Oxid der Seltenerdmetalle und gegebenenfalls einem Zusatz von CuO bestehende Rohstoffmischung wird in ihrer Zusammensetzung auf die morphotrope Phasengren-

DE 200 23 051 U1

- ze, einen PbO - Überschuß von maximal 5 % zur Förderung der Sinterverdichtung eingestellt, zur Gleichverteilung der Komponenten in wäßriger Suspension einer Mahlstufe unterzogen und nach dem Filtrieren und Trocknen bei 900 bis 950 °C kal-
- 5 ziniert. Dabei bildet sich die piezokeramische Perowskit - Mischkristallphase. Um bereits bei 1000°C unterhalb der Schmelztemperatur von Kupfer in 2 bis 4 Stunden Sinterver-
- 10 dichtung zu erreichen, ist eine Feinmahlung bis auf eine mittlere Korngröße $< 0,4 \mu\text{m}$ erforderlich. Die Sinteraktivität des Pulvers erweist sich dann als ausreichend, um eine Ver-
- dichtung von $> 96\%$ der theoretischen Dichte bei zugleich hinreichendem Kornwachstum und ausreichender mechanischer Festigkeit im Keramikgefüge zu gewährleisten.
- 15 Das fein gemahlene Pulver wird unter Verwendung eines Dispergators zu einem wäßrigen Schlicker mit ca. 70 m-% Feststoffgehalt, das entspricht etwa 24 Vol.-%, suspendiert. Dabei wird der für eine optimale Dispergierung gerade notwendige Dispergatoranteil in einer Versuchsreihe gesondert ermittelt,
- 20 was am Erreichen eines Viskositätsminimums erkannt werden kann. Man fügt für die Ausbildung der Piezokeramik - Grünfolien zu den dispergierten Feststoffpulversuspensionen ca. 6 m-% eines handelsüblichen Binders, der thermohydrolytisch abbaubar ist, hinzu. Dafür erweist sich eine wässrige Polyurethan-
- 25 dispersion als vorteilhaft. Man mischt in einer Dispermat - Mühle und erhält auf diesem Weg einen für den Folienziehprozeß bzw. für die Herstellung eines Sprühgranulats geeigneten Schlicker.
- 30 Scheibenförmige Preßlinge, hergestellt aus dem Granulat, oder quadratische Mehrlagenplättchen „MLP“, durch Übereinanderstapeln und Laminieren aus den 40 bis 50 μm dicken Grünfolien ohne Bedruckung mit Cu - Elektrodenpaste gewonnen, lassen sich in einer H₂O - Dampf enthaltenden Inertatmosphäre bei
- 35 einem definierten Sauerstoffpartialdruck, der die Bedingung der Koexistenz von PbO bzw. Bi₂O₃ - enthaltender Piezokera-

31.07.02

mik und Kupfer erfüllt, bis auf einen Restkohlenstoffgehalt von 300 ppm entbindern.

Die hydrolytische Spaltung des Binders erfolgt zum Hauptteil
5 bei sehr niedriger Temperatur von 220 ± 50 °C bei einem Wasserdampfpartialdruck größer 200 mbar. Der Sauerstoffpartialdruck wird auf einen Wert eingestellt, der mit den Cu-hältigen Elektroden verträglich ist. Dies erfolgt durch das Gettern des Sauerstoffs aus dem Gasstrom an großen Oberflächen von Cu oder durch Zudosierung von H_2 . Er sinkt während
10 der Entbinderung durch Oxidation an der Probe ab, der Gasstrom verhindert aber eine Schädigung der Keramik. Zwar tragen die Elektrodenschichten zu einer Entbinderung insofern bei, als durch sie bevorzugte Wege für einen Bindemittelab-
15 transport entstehen, allerdings ist dennoch insbesondere für Aktoren mit 160 Elektroden (Abmaße $9,8 * 9,8 * 12,7$ mm³) eine beträchtliche Entbinderungszeit nötig.

Die Erfindung ermöglicht somit die Herstellung von Aktoren mit
20 mehr als 100 Innenelektroden, was den Vorteil einer hohen erzielbaren Aktor-Auslenkung hat.

Beispiele für eine Entbinderungsführung sind unter Angabe des verbleibenden Restkohlenstoffgehalts der erhaltenen Bauteile
25 in Tab. 1 zu finden. Der Taupunkt für Wasserdampf der beiden Entbinderungsprogramme liegt bei 75 °C, der Partialdruck des Wasserdampfes entspricht 405 mbar.

30

35

DE 200 23 051 U1

31.07.02

Tab. 1: Entbinderung von Keramikproben MLP und Aktoren

Profil	Bedingungen (R: Rampe, H: Haltezeit)	Proben	C
EK 1	R: 30 K/h H: 220 °C/10 h R: 30 K/h H: 500 °C/20 h, bei 100 l/h N ₂ , 30 g/h H ₂ O, mit Cu-Getterung	Keramikproben MLP	240
EK 2	R: 30 K/h H: 220 °C/40 h R: 30 K/h H: 500 °C/20 h, bei 100 l/h N ₂ , 30 g/h H ₂ O, mit Cu-Getterung	Aktor 160 Elektroden	300 ±30

Für Aktoren mit 160 Schichten wird die Haltezeit bei 220 °C auf 40 h verlängert (EK 2). Danach gelingt mit dem verbliebene Restkohlenstoff von 300 ± 30 ppm im angegebenen Sinterprofil eine Verdichtung der Keramik bei 1000°C ohne schädliche reduktive Degradation.

Figur 1 zeigt die Temperaturführung bei der Entbinderung und Sinterung. Der dem Stickstoffstrom entsprechend einem Taupunkt von 75°C zugeführte Wasserdampf-Partialdruck ist gleichfalls angegeben.

Bei derartig entbinderten PZT - Keramikproben gelingt die Sinterverdichtung bei 1000°C, ohne daß eine reduktive Degradation der Keramik zustande kommt. Nach dem Kontaktieren durch Sputtern von Au - Elektroden werden die dielektrischen und speziell die piezoelektrischen Eigenschaften an den erhaltenen Proben mit den Abmessungen von ca. 10.10 mm² und 0,7 bzw. 2 mm Dicke gemessen und mit den an der Luft entbinderten und bei 1130 °C gesinterten Proben gleicher Geometrie verglichen.

Für Sinterungen von Keramikproben MLP ohne Innenelektroden mit der Zusammensetzung $\text{Pb}^{\text{II}}_{0,97}\text{Nd}^{\text{III}}_{0,02}\text{V}^{\text{III}}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ an der Luft und unter Inertbedingungen, wobei letztere den Anforderungen für

DE 200 23 051 U1

eine Gemeinsamsinterung mit Kupfer entsprechen, sind die Ergebnisse der elektrischen Messungen in Tabelle 2, die der gepolten Proben in Tabelle 3 bis 5 zusammengestellt. Zusätzlich sind die Kennwerte einer CuO-dotierten Keramikmasse bei Sinterung unter Inertbedingungen angeführt.

Tab.2: Eigenschaften von quadratischen Keramikproben MLP
(Kantenlänge l, Dicke h): Proben (a), (b) und (c) mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$, Probe (d) mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,96}\text{Cu}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$
(a) Pulver vorgemahlen auf mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,53 \mu\text{m}$, Sinterung bei 1120°C an Luft; (b), (c) und (d) Pulver feingemahlen auf mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,33 \mu\text{m}$, gesintert (b) bei 1000°C an Luft bzw. (c) und (d) bei 1000°C unter $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Dampf.

Probe MLP	h/mm	l/mm	C/nF	ϵ	$\tan \delta$	R_{IS}/Ω	$\rho/\Omega\text{cm}$
(a)	$0,59 \pm 0,02$	$10,8 \pm 0,1$	$2,20 \pm 0,05$	1268 ± 30	$2,1 \pm 0,1\%$	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$
(b)	$0,70 \pm 0,01$	$10,6 \pm 0,1$	$1,60 \pm 0,03$	1137 ± 58	$2,8 \pm 0,2\%$	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{12}$
(c)	$0,71 \pm 0,02$	$11,0 \pm 0,8$	$1,62 \pm 0,07$	1132 ± 81	$2,8 \pm 0,6\%$	$5 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^{10}$
(d)	$0,70 \pm 0,01$	$11,3 \pm 0,1$	$1,92 \pm 0,01$	1196 ± 8	$1,9 \pm 0,3\%$	$7 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$

Tab. 3: Eigenschaften von quadratischen Keramikproben MLP
(Kantenlänge l, Dicke h) mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 nach der Polung mit 1200 V (a) bzw. 1400 V ((b) und (c) und (d)).

Probe MLP	h/mm	l/mm	C/nF	ϵ	$\tan \delta$	R_{IS}/Ω	$\rho/\Omega\text{cm}$
(a)	$0,59 \pm 0,02$	$10,8 \pm 0,1$	$2,54 \pm 0,13$	1460 ± 134	$1,9 \pm 0,1\%$	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$
(b)	$0,70 \pm 0,01$	$10,6 \pm 0,1$	$1,70 \pm 0,03$	1207 ± 58	$2,1 \pm 0,1\%$	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$
(c)	$0,71 \pm 0,02$	$11,0 \pm 0,8$	$1,75 \pm 0,05$ 0	1238 ± 69	$2,3 \pm 0,1\%$	$2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{12}$
(d)	$0,70 \pm 0,01$	$11,3 \pm 0,1$	$2,11 \pm 0,01$	1317 ± 69	$10,2 \pm 0,8\%$	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$

Die Eigenschaftswerte belegen, daß PZT - Keramikproben, die unter Ausschluß von Luft entbindert und gesintert wurden, vergleichbare dielektrische Eigenschaften aufweisen.

Den Ergebnissen der Tabelle 4 liegen elektromechanische Schwingungsmessungen mit Hilfe einer Impedanzmeßbrücke zugrunde, deren Auswertung aus der parallelen und seriellen Resonanzfrequenz f_p , f_s des Schwingkreises gemäß

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{1}{C_1 l_1}} \quad f_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{C_0 + C_1}{C_0 C_1 l_1}}$$

für jede Schwingungsmoden der MLP Probe den effektiven Kopplungsfaktor nach

$$k_{\text{eff}}^2 = \frac{f_p^2 - f_s^2}{f_p^2} = \frac{\frac{C_0 + C_1}{C_0 C_1 l_1} - \frac{C_0}{C_0 C_1 l_1}}{\frac{C_0 + C_1}{C_0 C_1 l_1}} = \frac{C_1}{C_0 + C_1}$$

zu berechnen gestattet. Dabei gibt $C_1/(C_0 + C_1)$ das Verhältnis der mechanischen Energie zur Gesamtenergie an.

Tab. 4: Effektive piezoelektrische Kopplungsfaktoren der MLP
 - Proben von Tabelle 3 für zwei Grundschwingungen, bestimmt
 aus der Messung von jeweils 3 MLP - Proben, gesintert unter
 5 den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen (a), (b) und (c).

MLP	Planare Schwingung			Dickenschwingung		
	f_S/kHz	f_P/kHz	k_{eff}	f_S/kHz	f_P/kHz	k_{eff}
(a)	158 \pm 1	191 \pm 2	0,56 \pm 0,01	3292 \pm 15	3848 \pm 79	0,52 \pm 0,03
(b)	166 \pm 2	198 \pm 4	0,54 \pm 0,01	2900 \pm 78	3197 \pm 25	0,42 \pm 0,05
(c)	163 \pm 1	189 \pm 5	0,51 \pm 0,04	2830 \pm 111	3100 \pm 108	0,40 \pm 0,02

Die Messung der Curie - Temperatur an Proben (c) ergab einen
 Wert von 339 \pm 2°C.

10

Tatsächlich ergeben sich für die unter den Bedingungen der
 Gemeinsamsinterung mit Kupfer gefertigten Proben elektrome-
 chanischen Kopplungsfaktoren, die im Bereich der an Luft
 gesinterten Proben liegen.

15

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse einer Auslenkungsmessung an
 Keramikproben MLP aufgeführt. Die Auslenkung Δh wurde paral-
 lel zur Polungsrichtung 3 bestimmt, in der auch die Meßspan-
 nung angelegt war. Die Auslenkungsmessung erfolgte über in-
 20 duktive Wegmessung bei Anlegen eines elektrischen Feldes E
 mit einer Feldstärke von 2000 V/mm. Unmittelbar vor dieser
 Messung wurden die Proben mit einer Feldstärke von 2000 V/mm
 in Polungsrichtung beaufschlagt, um Nachpolarisationseffekte
 und vergrößerte Hysterese infolge der Lagerung nach der Po-
 25 lung auszuschließen.

Die relative Dehnung S der Keramikproben MLP berechnet sich
 aus der gemessenen Auslenkung Δh geteilt durch die Proben-

dicke h . Daraus ergibt sich der piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} nach der Definitionsgleichung.

$$S_3 = d_{33} \cdot E_3$$

5

d_{33} ist eine geometrieunabhängige Kenngröße für die piezoelektrischen Großsignaleigenschaften der untersuchten Keramik.

- 10 Tab. 5: Auslenkungsmessung an quadratischen Keramikproben MLP (Kantenlänge l , Dicke h) mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 bei Anlegen einer Spannung von 2 kV / mm. Elektrische Meßspannung U , Auslenkung Δh und die piezoelektrische Konstante d_{33} sind angeführt.

15

Probe MLP	h/mm	U/V	$\Delta h/\mu\text{m}$	$d_{33} \cdot 10^{-12} \text{m/V}$
(a)	$0,59 \pm 0,02$	1180 ± 4	$0,88 \pm 0,01$	747 ± 10
(b)	$0,70 \pm 0,01$	1400 ± 4	$0,99 \pm 0,01$	712 ± 10
(c)	$0,71 \pm 0,02$	1420 ± 4	$1,03 \pm 0,06$	723 ± 40
(d)	$0,70 \pm 0,01$	1400 ± 4	$1,03 \pm 0,01$	739 ± 4

- Im Fall der Bedruckung mit Cu - Innenelektroden erweist sich eine Cu - Siebdruckpaste als vorteilhaft, die einen möglichst hohen Metallgehalt von ca. 75 m-% aufweist und mit einem besonders hochpolymeren und dadurch hochviskosen Binder aufbereitet wird, der bereits bei < 2 m-% bezogen auf den Feststoffgehalt eine möglichst thixotrope Viskosität von > 2000 mPa.s ergibt. Zu Testzwecken werden zunächst Vielschichtproben „VS“ mit bis zu 20 Innenelektroden hergestellt. Davon ausgehend werden in einem zweiten Schritt Piezostacks mit 100 bis 300 Cu - Innenelektroden aufgebaut und unter den genannten Bedingungen eines definierten Sauerstoffpartial-drucks in Gegenwart von Wasserdampf entbindert und gesintert.
- 30 Die Piezokeramik - Grünfolien werden in einer Dicke hergestellt, die unter Berücksichtigung eines linearen Schwunds

31.07.02

bei der Sinterung von typischerweise 15% eine Piezokeramikdicke von 20 bis 200 μm ergibt. Die Cu - Elektroden haben nach der Sinterung eine Schichtdicke von 1 bis 3 μm .

- 5 Figur 2 zeigt ausschnittsweise einen schematischen Querschnitt durch einen Vielschichtstapel mit alternierender Abfolge von PZT - Keramikfolien und Cu - Innenelektroden in 500-facher (oben) und in 1000-facher (unten) Vergrößerung.
- 10 Figur 3 zeigt eine Meßkurve für den Cu - Gehalt der ebenfalls abgebildeten Piezokeramikschrift über die Schichtdicke nach der Sinterung eines Piezostacks auf der Basis der eingesetzten Ausgangszusammensetzung
- 15 $\text{Pb}^{\text{II}}_{0,97-y}\text{Nd}_{0,02}\text{Cu}_y\text{V}^{\text{''}}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54-z}\text{Ti}_{0,46+z})\text{O}_3$. Man erkennt, daß der Kupfergehalt in der Keramikschicht, ausgehend vom Rand abfällt. Die Kalibrierung ergibt in der Mitte der Keramikschicht den minimalen Betrag von $y = 0.001$. An den Rändern ergibt sich ein 20-fach höherer Wert. Etwas Bleioxid wird unter der Einwirkung der eindiffundierenden Cu - Ionen aus der
- 20 Verbindung verdrängt. Die gute Anbindung der Cu - Innenelektrode an die Keramik wird dadurch belegt.

Die elektrischen Eigenschaften von Vielschicht - Keramikbauteilen VS der Ausgangszusammensetzung

- 25 $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}\text{V}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ nach der Sinterung bei 1000°C mit 16 Cu - Innenelektroden und zum Vergleich mit 20 Ag/Pd - Innenelektroden (70/30) nach der Sinterung bei 1120°C an der Luft sind in Tabelle 6 angegeben.
- 30 Tabelle 6: Elektrische Eigenschaften von PZT Vielschicht - Keramikproben VS auf der Basis der Ausgangszusammensetzung $\text{Pb}^{\text{II}}_{0,97}\text{Nd}^{\text{III}}_{0,02}\text{V}^{\text{''}}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$: (a) Pulver vorge-mahlen, mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,53 \mu\text{m}$, 20 Innenelektroden Ag/Pd (70/30), Sinterung bei 1120°C an der Luft, (c) Pulver
- 35 feingemahlen, mittlere Korngröße $d_{50\%} = 0,33 \mu\text{m}$, 16 Cu - Innenelektroden, Sinterung bei 1000°C unter Inertbedingungen unter $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Dampf.

DE 200 23 05 1 01

31.07.02

Pro- be VS	Anmerkungen	C/nF	ϵ vor Po- lung	ϵ nach Polung	$\tan \delta$ nach Po- lung	$\rho_{IS}/\Omega\text{cm}$ nach Po- lung
(a)	Ag/Pd(70/30): Entbinderung/ Sinterung 1120°C an Luft, Cu-terminiert.	125±5	1104±5 4	1561±9 2	0,015	7,9 10 ¹¹
(c1)	Cu-Innenelektroden: Entbinde- rung/Sinterung un- ter N ₂ /H ₂ O-Dampf, Cu-terminiert.	110±4	908±35	953±37	0,027	2,7 10 ¹⁰
(c2)	Cu-Innenelektroden: Entbinde- rung/Sinterung un- ter N ₂ , H ₂ O-Dampf, Cu-terminiert.	114±4	946	1013	0,026	1,6 10 ¹⁰

Herstellung eines Piezoaktors aus einer Keramik vom PZT - Typ
mit Cu - Innenelektroden.

5

Zur Herstellung von Piezoaktoren mit zunächst 160 Cu - In-
nenelektroden werden die nach dem beschriebenen Verfahren
hergestellten Grünfolien der Dicke von 40 bis 50 µm nach dem
für Vielschicht - Keramikkondensatoren bekannten Standardver-
fahren weiterverarbeitet. Die Bedruckung der quadratisch zu-
geschnittenen PZT - Keramikfolien erfolgt maschinell in Sieb-
drucktechnik (400 mesh) mit dem für Piezoaktoren üblichen
Elektroden - Design unter Verwendung einer kommerziellen Cu -
Elektrodenpaste. Die Stapelung wird in der Weise vorgenommen,
daß jeweils auf zwei unbedruckte Folien eine bedruckte folgt.
Nach dem Laminieren erhält man aus dem Block durch Stanzen
oder Sägen 100 Piezoaktoren im grünen Zustand.

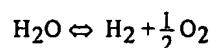
DE 200 23 051 U1

31.07.02

Die Entbinderung wird entsprechend dem in Figur 1 dargestellten Temperatur - Zeitdiagramm im Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf und Wasserstoff vorgenommen, so daß
 5 sich im Bereich von 500°C ein Vorgabewert von $5 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}$ Pa für den O_2 -Partialdruck ergibt. Lokal treten während der Entbinderung wesentlich geringere Sauerstoffpartialdrücke auf. Die Keramik unterliegt im Temperaturbereich der Entbinderung nicht der reduktiven Degradation, weil der
 10 Gleichgewichtssauerstoff-partialdruck thermodynamisch bedingt gleichfalls abgesenkt ist und Reduktionsprozesse kinetisch noch hinreichend gehemmt sind. Die Grünteile der Vielschicht - Piezoaktoren weisen nach der Entbinderung noch einen Restgehalt an Kohlenstoff von 300 ppm auf und lassen sich unmittelbar im Anschluß in der gleichen eingestellten Atmosphäre
 15 sintern, ohne daß reduktive Degradation eintritt, die zur Rißbildung, Delamination und schließlich zum Auslaufen der Innenelektroden infolge Bildung einer niedrig schmelzenden Cu/Pb - Legierung führen würde.

20

Dem Stickstoffstrom werden Wasserdampf und Formiergas ($N_2 + 5\% H_2$) zudosiert. Die Dissoziation des Wasserdampfes nach



wird zur Einstellung eines bestimmten Sauerstoffpartialdrucks genutzt. Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz

$$K_D = \frac{p(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot p(H_2)}{p(H_2O)}$$

25 ist damit bei gegebener Temperatur für ein definiertes Partialdruckverhältnis von Wasserdampf und Wasserstoff ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck festgelegt. Die Berechnung aus thermodynamischen Daten ergibt die in Fig. 5 gezeigten Kurvenverläufe für verschiedene H_2/H_2O -
 30 Konzentrationsverhältnisse.

DE 200 23 05 1 01

31.07.00

Üblicherweise wird die Gaszusammensetzung so gewählt, dass sich der geforderte Sauerstoffpartialdruck bei der Sintertemperatur T_{Sinter} ergibt. Dieser Zustand ist z. B. in Fig. 5 durch * gekennzeichnet. Von diesem Wert ausgehend verläuft
5 der $p(\text{O}_2)$ parallel zu den anderen Kurven mit abnehmender Temperatur. Das bedeutet aber, dass für $T < T_{\text{Sinter}}$ der $p(\text{O}_2)$ - Wert zu tief liegt, was aus kinetischen Gründen gegebenenfalls tolerierbar ist. Dieser Vorgangsweise entspricht die Gassteuerungskurve Cu1 nach Tab. 7. Dabei wird bedingt durch
10 das schmale thermodynamische Fenster das Gleichgewicht von Pb/PbO schon ab ca. 900 °C unterschritten, wodurch bei ausreichender kinetischer Aktivierung metallisches Blei entsteht.

15 Alternativ dazu wurde $p(\text{O}_2)$ in Stufen mit unterschiedlicher Formiergasdosierung entsprechend Gassteuerung Cu2 eingestellt, der tatsächliche Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks liegt damit bis 400 °C im thermodynamischen Fenster. Für die wenig reduktionsstabile PZT-Masse ist diese Vorgangsweise
20 günstig. Die verwendeten Einstellungen Cu1 und Cu2 für die Gassteuerung sind in Tabelle 7 angegeben. Fig. 5 zeigt den berechneten Verlauf des Partialdrucks für die unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse der Gase.

DE 200 23 051 U1

Tab. 7: Gassteuerung Cu1 und Cu2

	Cu1	Dosie- rung	Cu2	Dosie- rung
N ₂	gesamte Sinte- rung	900 l/h	gesamte Sinte- rung	1200 l/h
H ₂ /H ₂ O	gesamte Sinte- rung	40 g/h	gesamte Sinte- rung	100 g/h
N ₂ + 5% H ₂	gesamte Sinte- rung	256 ml/h	25 - 650 °C	25 ml/h
			650 - 900 °C	85 ml/h
			900 - 1000 °C	200 ml/h
	Taupunkt 36 °C		Taupunkt 48 °C	

Das Sinterprofil ist wie folgt: Die Haltezeit bei Maximaltem-
 5 peratur liegt zwischen 2 und 12 h. Die Aufheizrampe und die
 Abkühlrampe werden mit 5 K/min durchfahren, bei Aktoren wird
 langsam mit 1 K/min aufgeheizt. Mit der Temperaturkurve kon-
 form läuft die in Stufen angepasste Einstellung des Sauer-
 stoffpartialdrucks (Fig. 5), was durch eine Verstellung des
 10 Formiergas-Flowmeters erreicht wird. Dabei ist der Wasser-
 dampfpartialdruck (100 g/h) konstant.

Die erhaltene Keramik ist auf > 96% dicht gesintert und zeigt
 weitgehend homogene niedrige Porosität. Die Sinterkörner
 15 wachsen auf eine für die piezoelektrischen Eigenschaften gün-
 stige mittlere Korngröße von 0.8 - 5 µm.

Man erhält intakte rißfreie Aktoren. Deren Abfolge der In-
 nenelektroden und PZT - Keramikschichten ist in einem Aus-
 schnitt in Figur 2 dargestellt. Die mittlere Korngröße im
 20 Keramikgefüge beträgt $d_{50} = 1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Sie liegt damit in
 einem für die Ausbildung piezoelektrisch aktiver Domänen gün-
 stigen Bereich.

25 Zur Terminierung werden die Piezoaktoren geschliffen und po-
 liert und im Bereich der austretenden Innenelektroden mit ei-

ner für derartige Anwendungen handelsüblichen Cu - Paste kontaktiert und nach einer vorgegebenen Temperatur - Zeitkurve bei 935°C eingebrannt. Nach dem Anbringen von Drähten mittels üblicher Bond - Technologie sind die Piezoaktoren der elektrischen Messung zugänglich.

Das Diagramm einer Auslenkungskurve für einen gepolten PZT - Piezoaktor mit 160 Cu - Innenelektroden ist in Figur 4 wiedergegeben. Bei einer Dicke der PZT - Keramikschichten von 70 µm ergibt sich beim Anlegen einer Spannung von 140,6 Volt entsprechend einer Feldstärke von 2008 V/mm eine Dehnung von 0,123 %. Der piezoelektrische Koeffizient in Richtung des angelegten Feldes d_{33} beträgt $614,6 \cdot 10^{-12}$ m/V.

Schutzansprüche

1. Piezoelektrisches Bauelement in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus mindestens zwei Keramikschichten und einer zwischen zwei Keramikschichten angeordneten Elektrodenschicht, bei dem die Elektrodenschicht Kupfer enthält.
2. Bauelement nach Anspruch 1,
das aus keramischen Grünfolien hergestellt ist, welche einen thermohydrolytisch abbaubaren Binder enthalten.
3. Bauelement nach Anspruch 2,
bei dem der Binder eine Polyurethandispersion ist.
4. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
bei dem die Dichte der Keramikschichten mindestens 96 % der theoretisch erreichbaren Dichte aufweist.
5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
bei dem die Keramikschichten Körner mit einer Korngröße zwischen 0,8 und 5 μm enthalten.
6. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
das mindestens 10 übereinander angeordnete Elektrodenschichten umfaßt.
7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
bei dem die Keramikschichten eine ferroelektrische Perowskitkeramik mit der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3 umfassen.
8. Bauelement nach Anspruch 7,
bei dem die Perowskit-Keramik vom PZT-Typ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ist.
9. Bauelement nach Anspruch 7 oder 8,

31.07.02

bei dem auf A-Plätzen der Keramik Kationen eingebaut sind und bei dem Kationen auf B-Plätzen durch geeignete andere Kationen oder Kombinationen von Kationen ersetzt sind.

- 5 10. Bauelement nach Anspruch 9,
bei dem auf A-Plätzen der Keramik zweiwertige Metallkationen M^{II} eingebaut sind.
11. Bauelement nach Anspruch 10,
10 bei dem die zweiwertigen Metallkationen M^{II} aus einer Gruppe von Elementen ausgewählt sind, die Barium, Strontium, Kalzium und Kupfer enthält.
12. Bauelement nach Anspruch 10,
15 bei dem auf A-Plätzen der Keramik partiell dreiwertige Metallkationen M^{III} eingebaut sind, die aus einer Gruppe von Elementen enthaltend Scandium, Yttrium, Wismut und Lanthan oder aus der Gruppe der Lanthaniden ausgewählt sind.
- 20 13. Bauelement nach Anspruch 10,
bei dem auf A-Plätzen der Keramik einwertige Kationen eingebaut sind.
14. Bauelement nach Anspruch 13,
25 bei dem die einwertigen Kationen ausgewählt sind aus einer Gruppe von Elementen, die Silber, Kupfer, Natrium und Kalium enthält.
15. Bauelement nach Anspruch 10 und 14,
30 bei dem Kombinationen von zweiwertigen Metallkationen M^{II} und einwertigen Kationen auf A-Plätzen der Keramik eingebaut sind.
16. Bauelement nach Anspruch 8,
35 bei dem zur partiellen Substitution der vierwertigen Kationen Zr und Ti auf den B - Plätzen der ferroelektrischen Perowskit - Keramik Kombinationen ein- und fünfwertiger Metallkationen

DE 200 23 05 1 11

$M^I_{1/4}M^V_{3/4}$ mit $M^I = \text{Na, K}$ und $M^V = \text{Nb, Ta}$ oder zwei- und
 fünfwertiger Metallkationen $M^{II}_{1/3}M^V_{2/3}$ mit $M^{II} = \text{Mg, Zn,}$
 Ni, Co und $M^V = \text{Nb, Ta}$ oder drei- und fünfwertiger Metallka-
 tionen $M^{III}_{1/2}M^V_{2/3}$ mit $M^{III} = \text{Fe, In, Sc,}$ schwerere Lanthaniden -
 5 Elemente und $M^V = \text{Nb, Ta}$ oder Kombinationen
 $M^{III}_{2/3}M^{VI}_{1/3}$ mit $M^{III} = \text{Fe, In, Sc,}$ schwerere Lanthaniden -
 Elemente und $M^{VI} = \text{W}$ oder $M^{II}_{1/2}M^{VI}_{1/2}$ mit $M^{II} = \text{Mg, Co, Ni}$
 und $M^{VI} = \text{W}$ eingesetzt sind.

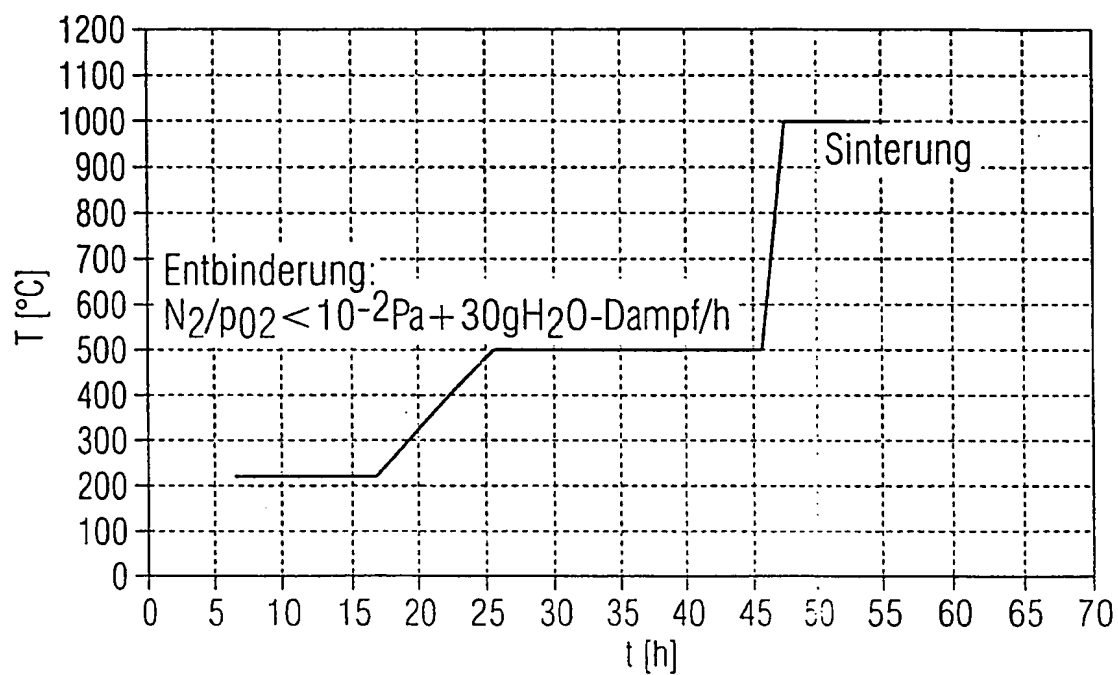
- 10 17. Bauelement nach Anspruch 9,
 bei dem die Zusammensetzung der allgemeinen Formel
 $\text{Pb}_{1-x-y}\text{SE}_x\text{Cu}_y\text{V}^{'''}_{x/2}(\text{Zr}_{0,54-z}\text{Ti}_{0,46+z})\text{O}_3$ entspricht mit $0,01 <$
 $x < 0,05$ und $-0,15 < z < +0,15$ sowie $0 < y < 0,06$, wobei SE
 ein Seltenerdmetall und V eine Vakanz ist, und wobei ein PbO
 15 - Überschuß von 1 bis maximal 5 mol-% eingestellt ist.

18. Bauelement nach einem der Ansprüche 9 bis 16,
 bei dem die Keramik einen Zusatz an CuO enthält.

31.07.02

1/5

FIG 1

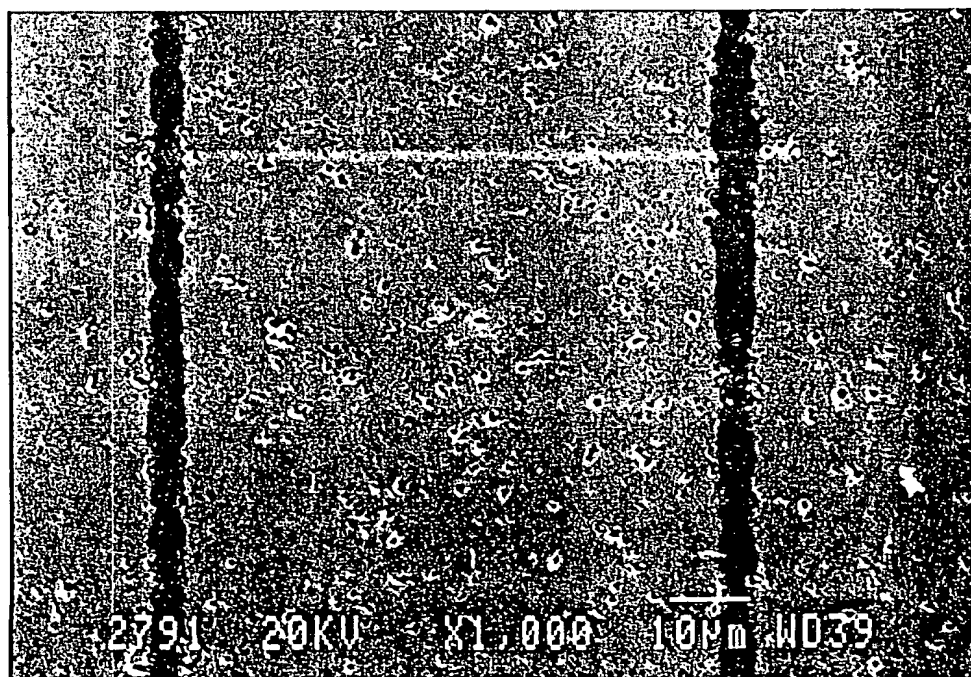
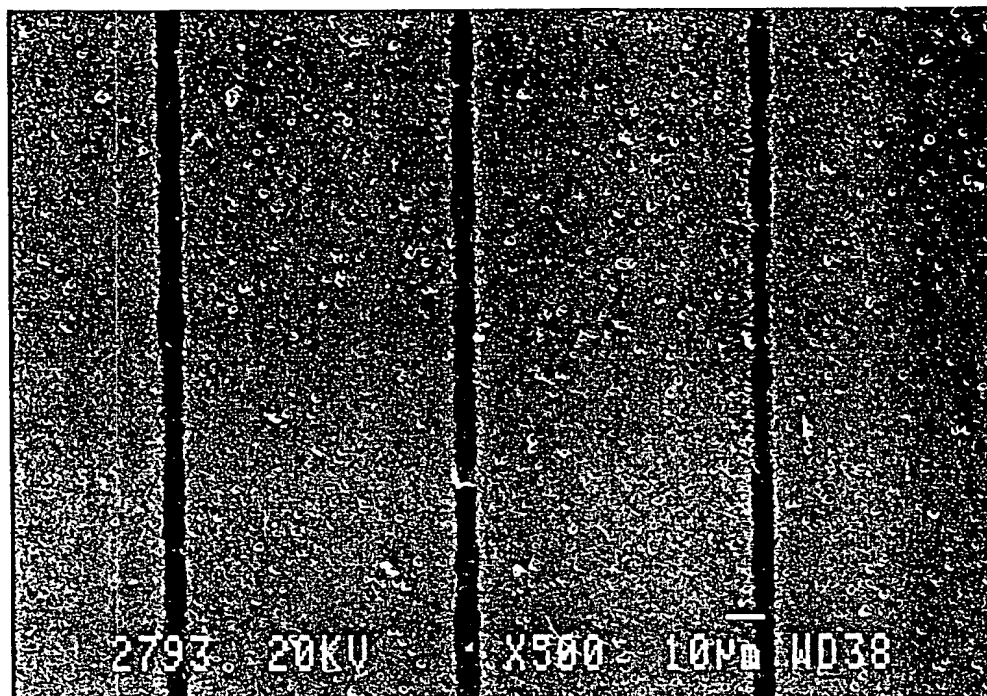


DE 200 23 051 U1

31.07.02

2/5

FIG 2

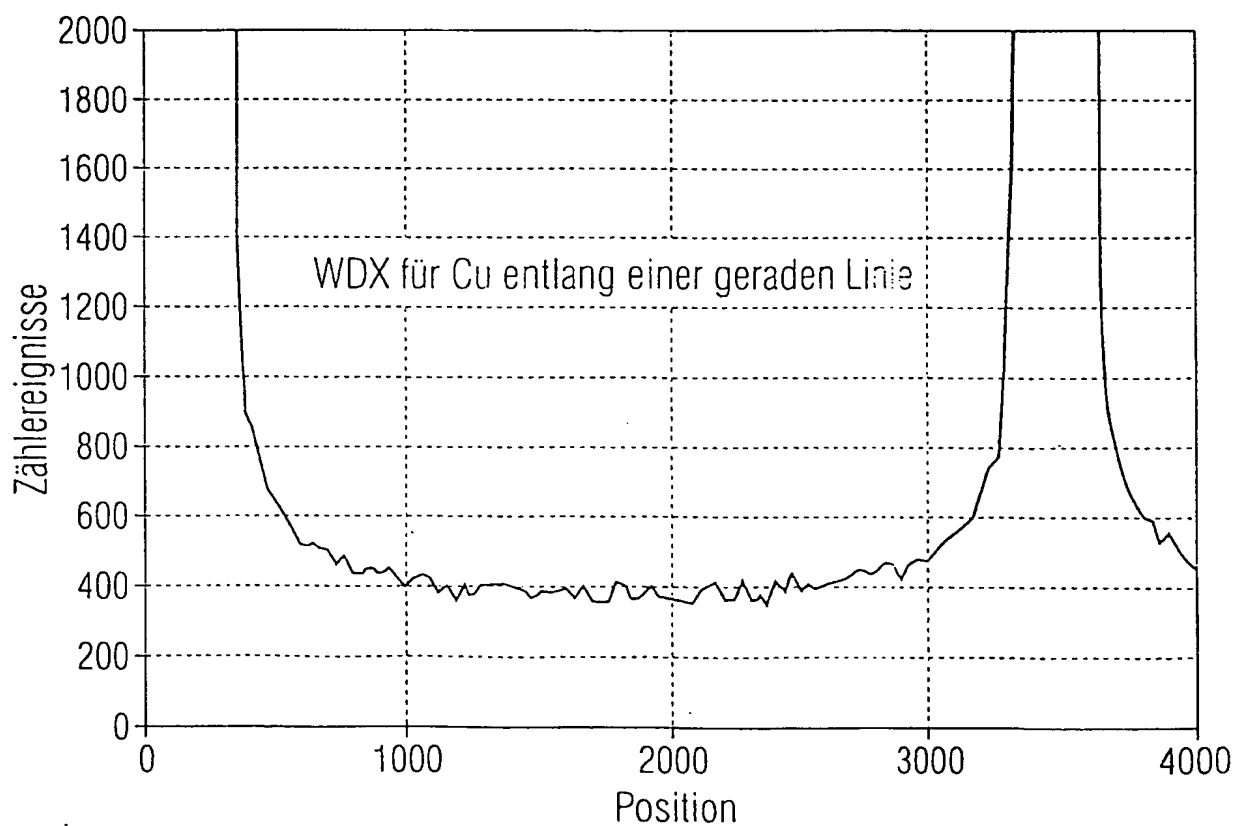
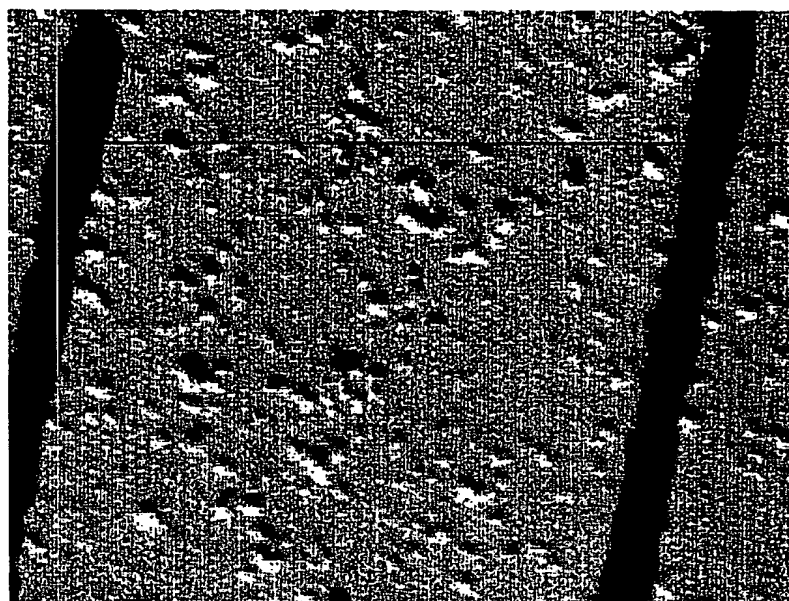


00 200 25 00 1 0 1

31.07.02

3/5

FIG 3

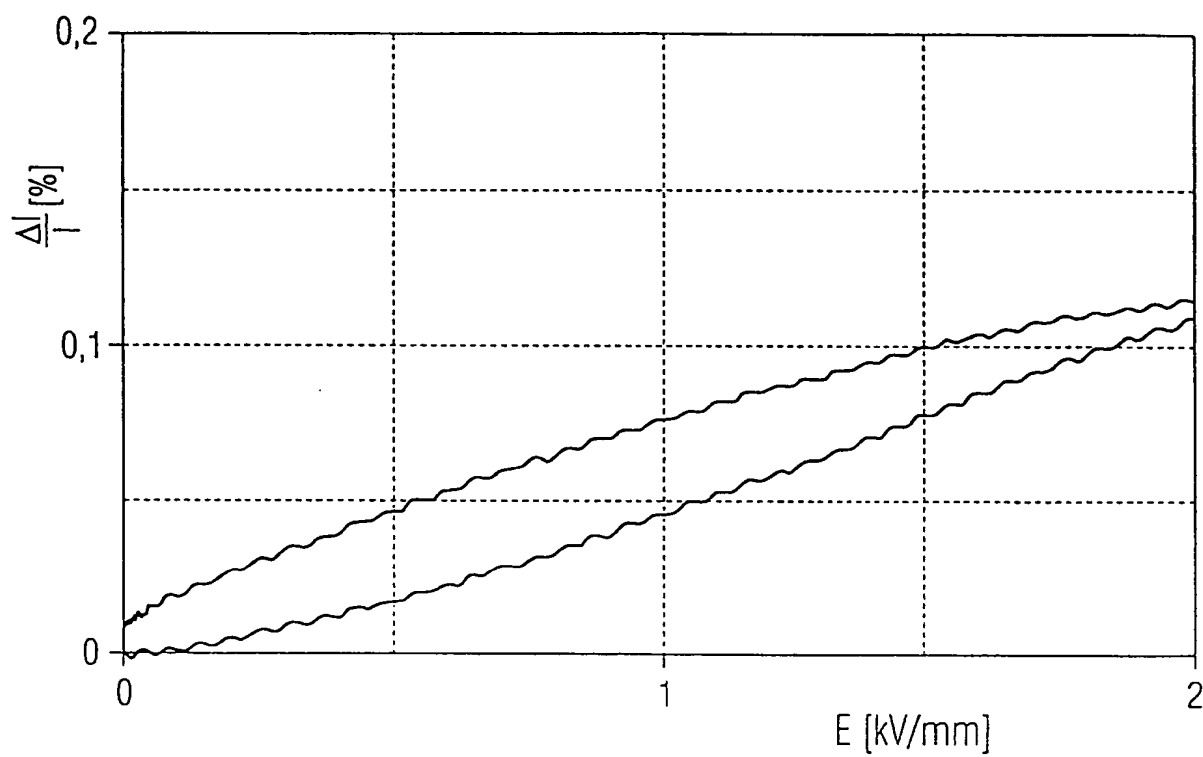


DE 200 23 051 U1

31.07.02

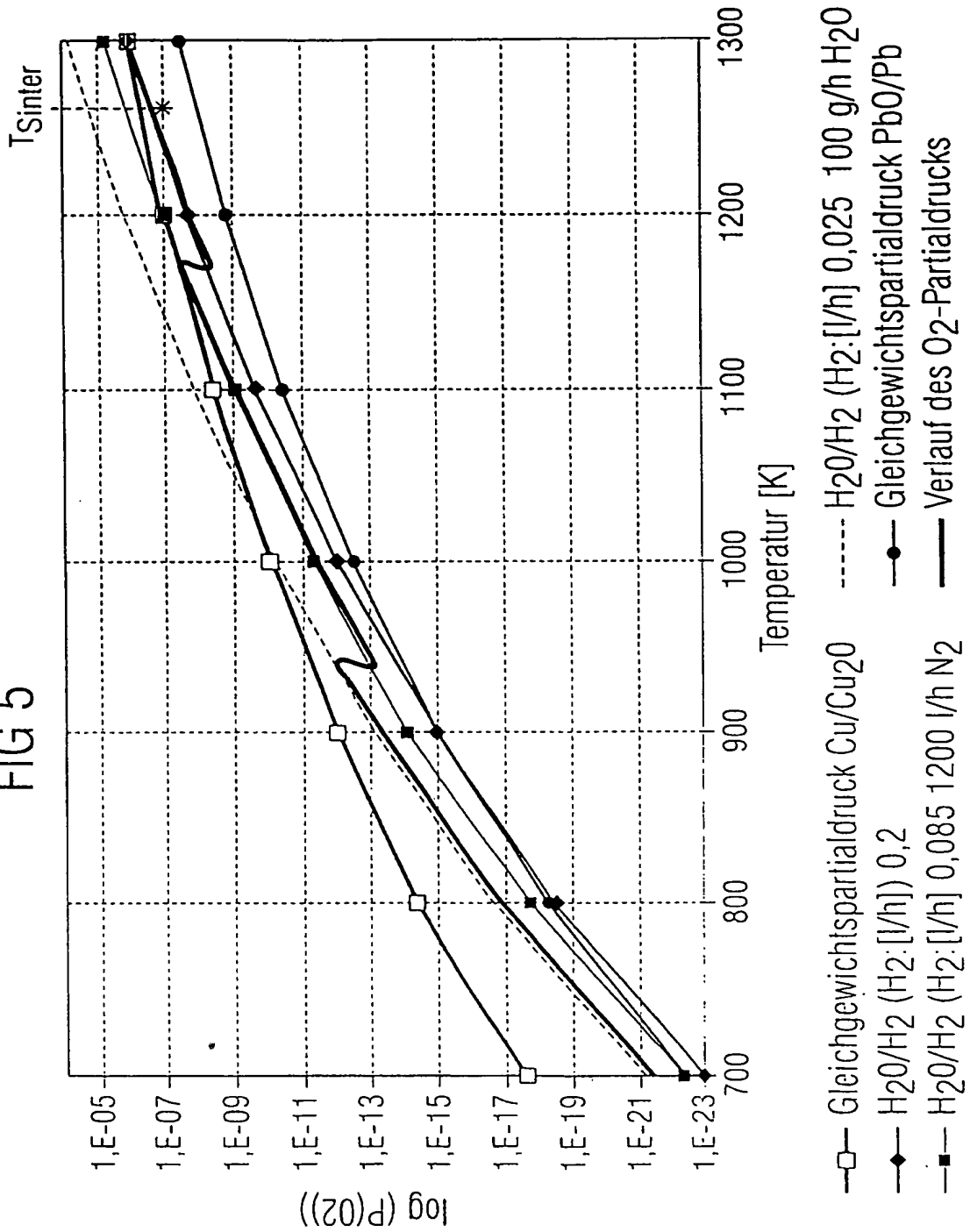
4/5

FIG 4



DE 200 23 051 U1

FIG 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.